

Recording elements and making methods

Patent Number: ☐ EP0911691, B1
 Publication date: 1999-04-28
 Inventor(s): HATAKEYAMA AKIRA (JP); ISHIZAKA TATSUYA (JP)
 Applicant(s):: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)
 Requested Patent: ☐ JP11129629
 Application Number: EP19980119770 19981022
 Priority Number(s): JP19970311454 19971027
 IPC Classification: G03C1/498 ; C08F6/00
 EC Classification: C08F6/00B2, G03C1/498E, G03C1/498T
 Equivalents:

Abstract

A recording element has on a support a thermographic or photothermographic layer which contains a non-photosensitive organic silver salt, a reducing agent, an optional photosensitive silver halide, and a polymer latex which has been treated with a separation functional polymer or has an ionic conductivity of up to 2.5 mS/cm. The element produces a low fogged image which remains stable during storage.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-129629

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/30

B 4 1 M 5/18

1 0 2 Z

G 0 3 C 1/498

G 0 3 C 1/498

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-311454

(22) 出願日 平成9年(1997)10月27日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 石坂 達也

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 畠山 晶

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 記録材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 被りの少ない画像を提供することができ、画像形成後の保存に対して保存安定性に優れた画像形成材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩の還元剤と、好ましくは感光性ハロゲン化銀とを有する感熱記録材料のバインダーとして、分離機能高分子により処理されたポリマーラテックス、あるいはイオン伝導度が2.5mS/cm以下であるポリマーラテックスを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩の還元剤と、分離機能高分子により処理されたポリマーラテックスの少なくとも一種とを有する感熱記録材料。

【請求項 2】 分離機能高分子が分離機能膜である請求項 1 の感熱記録材料。

【請求項 3】 支持体上に、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩の還元剤とを有する感熱記録材料であって、イオン伝導度が 2.5mS/cm 以下であるポリマーラテックスの少なくとも一種を含有する感熱記録材料。

【請求項 4】 支持体上に、感光性ハロゲン化銀塩と、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩のための還元剤と、分離機能高分子により処理されたポリマーラテックスの少なくとも一種とを有する熱現像感光性記録材料。

【請求項 5】 分離機能高分子が分離機能膜である請求項 4 の熱現像感光性記録材料。

【請求項 6】 支持体上に、感光性ハロゲン化銀塩と、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩のための還元剤とを含有する熱現像感光性記録材料であって、イオン伝導度が 2.5mS/cm 以下であるポリマーラテックスの少なくとも一種を有する熱現像感光性記録材料。

【請求項 7】 支持体上に、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩の還元剤とを有する感熱記録材料を製造する方法であって、ポリマーラテックスを分離機能高分子により処理し、これを用いて少なくとも 1 層の層を塗設する感熱記録材料の製造方法。

【請求項 8】 分離機能高分子が分離機能膜である請求項 7 の感熱記録材料の製造方法。

【請求項 9】 支持体上に、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩の還元剤とを有する感熱記録材料を製造する方法であって、イオン伝導度が 2.5mS/cm 以下であるポリマーラテックスを用いて、少なくとも 1 層の層を塗設する感熱記録材料の製造方法。

【請求項 10】 支持体上に、感光性ハロゲン化銀塩と、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩のための還元剤とを有する熱現像感光性記録材料を製造する方法であって、ポリマーラテックスを分離機能高分子により処理し、これを用いて少なくとも一層の層を塗設する熱現像感光性記録材料の製造方法。

【請求項 11】 分離機能高分子が分離機能膜である請求項 10 の熱現像感光性記録材料の製造方法。

【請求項 12】 支持体上に、感光性ハロゲン化銀塩と、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩のための還元剤とを有する熱現像感光性記録材料を製造する方法であって、イオン伝導度が 2.5mS/cm 以下であるポリマーラテックス

を用いて少なくとも一層の層を塗設する熱現像感光性記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は画像記録材料に関し、特に画像形成処理後の被りが低く、さらに画像形成処理後の画像の安定性に優れた画像記録材料、特に感熱記録材料と熱現像感光性記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像感光材料は、例えば米国特許第 3 1 5 2 9 0 4 号、3 4 5 7 0 7 5 号、および D. モーガン (Morgan) と B. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver System)」、イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials)、第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 頁、1 9 6 9 年) に開示されている。

【0003】このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀) 還元剤を、通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温 (例えば、 80°C 以上) に加熱した場合に、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光によって発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は可視画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0004】近年医療分野においては処理の簡易化、迅速化、地球へのやさしさをキーワードに技術が進歩してきており、例えばレーザーにより露光され熱現像する医療画像記録システムが開発され始め、ますます処理液を廃液しないドライシステムが普及し始めている。こうした中、近年レーザー出力も向上してきてレーザーの選択の巾も広くなり、可視光レーザーの需要も多くなっている。

【0005】このような熱現像感光材料においては、現像温度の差異による写真性変動が大きいことや、現像によるカブリが生じやすいことが問題となっていた。これらの問題点を解決するため、これまでに種々のカブリ防止剤が開発されてきた。例えば、カブリ防止剤の例としては、チオスルホン酸類、スルフィン酸類、水銀化合物、N-ハロゲン化合物、リチウム塩、過酸化物、過硫酸塩、ロジウム塩、コバルト塩、パラジウム化合物、セリウム化合物、ジスルフィド化合物、ポリマー酸、ポリハロゲン化合物などが知られている。これらについては特開昭 5 1 - 7 8 2 2 7 号、特開昭 5 0 - 1 2 3 3 3 1 号、米国特許第 3 5 8 9 9 0 3 号、特開昭 4 9 - 1 0 7

24号、同49-97613号、同49-90118号、同51-22431号、米国特許第3885968号、特開昭50-101019号、同50-116024号、同50-134421号、同51-47419号、同51-42529号、同51-51323号、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5340712号、同第5369000号、同第5464737号などに記載されている。以上のように被り防止剤が精力的に検討されてきたが、実用上に耐えうる被りレベルとしては依然として不足しており、更なる被り防止技術が望まれている。

【0006】また、このような写真感光材料においては、定着処理工程、水洗工程が行われず、画像形成に必要な素材を全て画像形成後も画像形成材料中に残したままで使用されるために、画像形成後に濃度上昇が生じたり、変色したりする問題が生じていて、画像安定性の優れた材料を提供することが望まれている。

【0007】

【発明が解決しようする課題】本発明の目的は、被りの少ない画像を提供することができ、画像形成後の保存に対して保存安定性に優れた画像形成材料を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題は、下記の本発明によって達成される。

(1) 支持体上に、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩の還元剤と、分離機能高分子により処理されたポリマーラテックスの少なくとも一種とを有する感熱記録材料。

(2) 分離機能高分子が分離機能膜である上記(1)の感熱記録材料。

(3) 支持体上に、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩の還元剤とを有する感熱記録材料であって、イオン伝導度が2.5mS/cm以下であるポリマーラテックスの少なくとも一種を含有する感熱記録材料。

(4) 支持体上に、感光性ハロゲン化銀塩と、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩のための還元剤と、分離機能高分子により処理されたポリマーラテックスの少なくとも一種とを有する熱現像感光性記録材料。

(5) 分離機能高分子が分離機能膜である上記(4)の熱現像感光性記録材料。

(6) 支持体上に、感光性ハロゲン化銀塩と、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩のための還元剤とを含有する熱現像感光性記録材料であって、イオン伝導度が2.5mS/cm以下であるポリマーラテックスの少なくとも一種を

有する熱現像感光性記録材料。

(7) 支持体上に、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩の還元剤とを有する感熱記録材料を製造する方法であって、ポリマーラテックスを分離機能高分子により処理し、これを用いて少なくとも1層の層を塗設する感熱記録材料の製造方法。

(8) 分離機能高分子が分離機能膜である上記(7)の感熱記録材料の製造方法。

(9) 支持体上に、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩の還元剤とを有する感熱記録材料を製造する方法であって、イオン伝導度が2.5mS/cm以下であるポリマーラテックスを用いて、少なくとも1層の層を塗設する感熱記録材料の製造方法。

(10) 支持体上に、感光性ハロゲン化銀塩と、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩のための還元剤とを有する熱現像感光性記録材料を製造する方法であって、ポリマーラテックスを分離機能高分子により処理し、これを用いて少なくとも一層の層を塗設する熱現像感光性記録材料の製造方法。

(11) 分離機能高分子が分離機能膜である上記(10)の熱現像感光性記録材料の製造方法。

(12) 支持体上に、感光性ハロゲン化銀塩と、非感光性有機銀塩と、この有機銀塩のための還元剤とを有する熱現像感光性記録材料を製造する方法であって、イオン伝導度が2.5mS/cm以下であるポリマーラテックスを用いて少なくとも一層の層を塗設する熱現像感光性記録材料の製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、被りが少なく、画像形成後の画像安定性に優れた感熱記録材料、あるいは熱現像感光性記録材料(熱現像感光材料)を提供する技術と、その製造方法に関するものであり、分離機能高分子により処理されたポリマーラテックスあるいは特定のイオン伝導度のポリマーラテックスを使用することにより目的を達成することができる。

【0010】本発明は、分離機能高分子により処理されたポリマーラテックスを含有することおよび/または分離機能高分子により処理されたポリマーラテックスを用いて製造することを特徴とする。通常のポリマーラテックスは、高分子合成により製造される。その合成過程において、界面活性剤、重合開始剤、消泡剤、pH調整剤等が加えられ、最終的にポリマーラテックスが合成されるが、モノマーの残留成分や界面活性剤等の素材、およびイオン(カチオンおよびアニオン)が含まれた形になっている。本発明においては、これらの画像形成材料に本来必要でない成分を分離する目的で分離機能高分子を使用して除去する。

【0011】分離機能高分子としては、一般に、イオン交換樹脂や分離機能膜があり、本発明において好ましく

用いられるイオン交換樹脂としては、強塩基性あるいは弱塩基性の陰イオン交換樹脂、強酸性あるいは弱酸性の陽イオン交換樹脂、巨大編み目構造を持つ多孔性イオン交換樹脂、あるいはキレート樹脂を好ましく用いることができる。分離機能膜としては、逆浸透膜（セルロースアセテート系、セルローストリアセテート系、ポリピペラジンアミド系、全芳香族ポリアミド系、ポリベンゾイミダゾロン系、架橋ポリエーテル系、アルキルアリルポリアミド-ポリユレア系、ポリアクリロニトリル系、スルホンポリサルホン系等）、精密濾過膜（酢酸セルロース系、ポリプロピレン系、ポリ塩化ビニル系、ポリビニルアルコール系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリイミド系等）、限外濾過膜（セルロース系、セルロース/再生セルロース系、ポリイミド系、ポリサルホン系、ポリアミド系、ポリ塩化ビニル系、ポリプロピレン系、ポリ塩化ビニリデン系等。平膜型、管状、中空糸型、スパイラル型、ブリーツ型でもよい。）、透析膜（セルロース系、アクリロニトリル系中空糸膜、エチレン/ビニルアルコール共重合体系中空糸膜、ポリメチルメタクリレート系、中空糸膜、ポリサルホン系中空糸膜、ポリプロピレン系中空糸膜、再生セルロース系等）、電気透析で用いるイオン交換膜（無機イオン交換膜、スチレン/ジビニルベンゼン架橋重合体スルホン化物膜、クロロメチルスチレン/ジビニルベンゼン架橋重合体アミノ化物膜、ビニルピリジン/ジビニルベンゼン架橋重合体N-メチル化物膜、パーフルオロカーボン系カルボン酸膜、スチレン/ブタジエン系膜等）等が好ましく用いられる。本発明においてより好ましくは分離機能膜を用いることができる。更に好ましくは限外濾過膜、あるいは透析膜を用いることができる。本発明において好ましく用いられる限外濾過膜、あるいは透析膜の分画分子量は本発明の効果が発現される限りにおいて特に制限はないが、通常、5000~25000程度である。

【0012】これらの素材については、「機能性高分子材料 製品と市場1994年版」（東京テクノブレイン発行）の第16章および第17章に詳しく記載されている。例えば、イオン交換樹脂としては、ローム&ハース（アンバーライト、デュオライト）、ダウケミカル（ダウエックス）等、イオン交換膜としては、旭化成工業（アシプレックス）、旭硝子（セレミオン）、徳山送達（ネオセプタ）、デュボン（ナフィオン）、精密濾過膜としては、富士写真フイルム（マイクロフィルタ）等、限外濾過膜としては、旭化成工業（マイクロザUFラボモジュール）、クラレ（MU）、ダイセル化学（モルセップ）等、逆浸透膜としては、東レ（PEC-1000）、日東電工（NTR7250）、デュボン（B9、B10）等、透析膜としては、三光純薬（透析膜、セルロースチューブ；VISEKASE社製）等から販売されている。

【0013】本発明においては、ポリマーラテックスを限界濾過をするなど、分離機能高分子により処理する。

濾過は通常複数回行う。分離機能高分子により処理されることにより、イオン伝導度が低下する。分離機能高分子による処理後のポリマーラテックスの好ましいイオン伝導度は、0.05mS/cm以上2.5mS/cm以下、より好ましくは0.1mS/cm以上2.0mS/cm以下、さらに好ましくは0.15mS/cm以上1.0mS/cm以下である。この場合、イオン伝導度は、ポリマーラテックスのポリマー濃度に依存するので、本発明では、ポリマー濃度25wt%での値とする。すなわち、測定に際しては、蒸留水で希釈したり、濃縮したりしてポリマー濃度を25%に調整し、25℃で測定する。

【0014】本発明で言う「ポリマーラテックス」とは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。

【0015】なお本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などに記載されている。

【0016】分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0017】本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度（MFT）は-30℃~90℃、より好ましくは0℃~70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶剤）で、例えば前述の「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」に記載されている。

【0018】本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでも良い。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。

【0019】コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~100000、好ましくは10000~100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは感光層の力学強度が不十分となる傾向があり、大きすぎるものは製膜性が悪くなる。本発明に用いられるポリマーラテックスのポリマーは25℃60%RHでの平衡含水率が2wt%以下、より好ましくは1wt%以下のものであることが好ましい。平衡含水率の定義と測定法については、例えば「高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)」などを参考にすることができる。

【0020】本発明の熱現像感光材料の感光層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。

【0021】またこのようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507、(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げる事ができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いても良い。なお、ポリマーラテックスは30~50wt%のポリマー濃度で用いられる。

【0022】本発明の非感光性有機銀塩含有層、および/または感光性ハロゲン化銀含有層および/または還元剤含有層は全バインダーの50wt%以上が上記ポリマーラテックスであることが好ましいが、70wt%以上が上記ポリマーラテックスであることがさらに好ましい。これらの層には必要に応じて全バインダーの50wt%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロー

ス、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加しても良い。これらの親水性ポリマーの添加量は上記層の全バインダーの30wt%以下が好ましい。

【0023】本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28の)長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5~70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪酸カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪酸カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0024】メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール

誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4,761,361号および同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0025】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.20\mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、短軸 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積荷重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積荷重平均直径で割った値の100分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化にたいする自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積荷重平均直径)から求めることができる。

【0026】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0027】本発明に用いることのできる有機銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル)を用い、機械的に分散することができる。

【0028】有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピ

ルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0029】分散剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0030】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0031】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態(例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態)で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0032】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0033】本発明では、感光性ハロゲン化銀を用いることが好ましい。

【0034】本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチデイスクリュージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.12\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、たとえば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0035】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀のいずれであっても良いが、本発明においては臭化銀、あるいはヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。特に好ましくはヨウ臭化銀であり、ヨウ化銀含有率は0.1モル%以上40モル%以下が好ましく、0.1モル%以上20モル%以下がより好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよいが、好ましい例として粒子内部のヨウ化銀含有率の高いヨウ臭化銀粒子を使用することができる。また、好ましくはコア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を用いることができる。構造としては好ましくは2~5重構造、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。

【0036】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウム、コバルト、水銀または鉄から選ばれる金属の錯体を少なくとも一種含有することが好ましい。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10mモルの範囲が好ましく、10nモルから100μモルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体の含有相は均一でも、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0037】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水

洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0038】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド、あるいは米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0039】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0040】本発明のハロゲン化銀調製法としては、有機銀塩の一部の銀を有機または無機ハロゲン化物でハ

ロゲン化するいわゆるハライドーション法も好ましく用いられる。ここで用いる有機ハロゲン化物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、N-ハロゲノイミド(N-ブロモスクシンイミドなど)、ハロゲン化4級窒素化合物(臭化テトラブチルアンモニウムなど)、ハロゲン化4級窒素塩とハロゲン分子の会合体(過臭化臭化ピリジニウム)などが挙げられる。無機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、ハロゲン化アルカリ金属またはアンモニウム(塩化ナトリウム、臭化リチウム、沃化カリウム、臭化アンモニウムなど)、ハロゲン化アルカリ土類金属(臭化カルシウム、塩化マグネシウムなど)、ハロゲン化遷移金属(塩化第2鉄、臭化第2銅など)、ハロゲン配位子を有する金属錯体(臭化イリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウムなど)、ハロゲン分子(臭素、塩素、沃素)などがある。また、所望の有機無機ハロゲン化物を併用しても良い。

【0041】本発明でハライドーションする際のハロゲン化物の添加量としては有機銀塩1モル当たりハロゲン原子として1mモル〜500mモルが好ましく、10mモル〜250mモルがさらに好ましい。

【0042】有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ヒドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5〜50モル含まれることが好ましく、10〜40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10〜50モルと多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0043】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビ

ン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばヒドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体；2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチル、6,6-ジブromo-2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-テブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-テブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-テブチル-6-メチルフェノール)、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびビアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0044】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0045】画像を向上させる「色調剤」として知られ

る添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。本発明の一般式(1)の化合物に加えて、このような色調剤を併用しても良い。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モルあたりの0.1~50%モルの量含まれることが好ましく、0.5~20%モル含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0046】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプトタン；N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリプロモメチルスルホニル)-(パンゾチアゾール)；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシ

フタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体；フタラジンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化化合物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

【0047】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0048】本発明の感光層は水系の塗布液を塗布後乾燥して形成することが好ましい。ただしここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の30wt%以上、特に50wt%以上、さらには70~100wt%が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。

【0049】具体的な溶媒組成の例としては以下のものがある。水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5。(ただし数字はwt%を表す。)

【0050】本発明の感光層は全バインダー量は0.2~30g/m²、より好ましくは1~15m²の範囲が好ましい。

【0051】本発明の感光層には必要に応じて還元剤、有機銀塩、色調剤、かぶり防止剤、などを添加してもよい。更に本発明の感光層には色調調整のための染料、架橋の為の架橋剤、塗布性改良の為の界面活性剤、などを添加してもよい。

【0052】本発明における増感色素としてはハロゲン

化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので有ればいかなるものでも良い。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメジャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0053】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0054】750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロニトリル核およびピラズロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0055】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、

米国特許5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、6-301141号、米国特許5,441,899号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1,467,638号、米国特許5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

【0056】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0057】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0058】本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0059】また、米国特許3,469,987号明細書等が開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等が開示されているように、色素を酸に溶解し、該溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等が開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号が開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号が開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法を用い

ることもできる。また、溶液に超音波を用いることもできる。

【0060】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開10始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0061】本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ~1モルが好ましく、 10^{-4} ~ 10^{-1} モルがさらに好ましい。

【0062】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または／および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体を添加してもよい。本発明の化合物に組み合わせ20て使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,52号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米30国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリ化合物などがある。

【0063】本発明に好ましく用いられる被り防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許5340712号、同5369 50

000号、同5464737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0064】本発明の被り防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加しても良い。固体微粒子分散は公知の微細化分散（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0065】本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは1nモル~1mモル、さらに好ましくは10nモル~100μモルの範囲である。

【0066】本発明における熱現像感光材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても30良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1μモル以上2モル以下が好ましく、1mモル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0067】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0068】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゼンセリナゾール、ベンゼンテラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、ト

リアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物をとしては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-(ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0069】これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層中に銀1モル当たり0.001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01~0.3モルの量である。

【0070】本発明における感光性層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

【0071】本発明は、超硬調画像形成のため超硬調化剤を用いることができる。例えば、米国特許5,464,738号、同5,496,695号、同6,512,411号、同5,536,622号、日本特許特願平7-228627号、同8-215822号、同8-130842号、同8-148113号、同8-156378号、同8-148111号、同8-148116号、に記載のヒドラジン誘導体、あるいは、日本特許特願平8-83566号に記載の四級窒素原子を有する化合物や米国特許5,545,515号に記載のアクリロニトリル化合物を用いることができる。化合物の具体例としては、前記米国特許5,464,738号の化合物1~10、同5,496,695号のH-1~H-28、特願平8-215822号のI-1~I-86、

同8-130842号のH-1~H-62、同8-148113号の1-1~1-21、同8-148111号の1~50、同8-148116号の1~40、同8-83566号のP-1~P-26、およびT-1~T-18、米国特許5,545,515号のCN-1~CN-13などが挙げられる。

【0072】また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1~AM-5、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1~HA-11、同5,545,507号に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1~CN-13、同5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1~CA-6、日本特許特願平8-132836号に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14などを用いることができる。

【0073】これらの超硬調化剤、および硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0074】本発明における感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

【0075】本発明における乳剤層もしくは乳剤層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を含む写真要素において使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1~3が好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0076】本発明における乳剤層もしくは乳剤層の保護層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許第2,992,101号および同第2,701,245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が200秒以上10000秒以下が好ましく、特に300秒以上10000秒以下が好ましい。

【0077】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層(通常は基材に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分

を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0078】本発明の感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキシノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料(例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3-6~18および3-23~38など)、アゾメチン染料(特開平5-341441号記載の化合物17~47など)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など)およびアゾ染料(特開平5-341441号記載の化合物10~16)が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に 1m^2 当たり $1\mu\text{g}$ 以上 1g 以下の範囲で用いることが好ましい。

【0079】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0080】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、該染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でもよい。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同

第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0081】本発明における熱現像写真感光性材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0082】本発明において片面感光材料は、搬送性改良のためにマツト剤を添加しても良い。マツト剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マツト剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マツト剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マツト剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマツト剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマツト剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マツト剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては $0.1\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ の粒径のものを用いるのが好ましい。また、マツト剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マツト剤は感材のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マツト剤作製時あるいは複数のマツト剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0083】本発明においてバック層のマツト度として

はベック平滑度が250秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは180秒以下50秒以上である。

【0084】本発明において、マツト剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0085】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0086】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

【0087】米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0088】本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0089】本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-18

8135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0090】本発明に用いられる溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック(オーム社、1994年刊)などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。

【0091】本発明の溶剤の例としてはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0092】本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、部分的にアセチル化された、もしくはパライタおよび/または α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10の α -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。該支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

【0093】本発明における感光材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号および同第3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0094】本発明における熱現像感材を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同第3,698,909号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、同第3,764,337号および同第4,042,394号に例示されている。

【0095】本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コ

ーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0096】本発明における熱現像写真材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感材はその感材一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感材とならないことが好ましい。

【0097】本発明の感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましい。

【0098】本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0099】本発明の感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、W095/31754などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0100】本発明の感光材料を露光するにはSPIE vol. 169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043、W095/31754などに開示されているようにレーザー光

が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0101】以下、実施例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0102】

【実施例】

実施例1

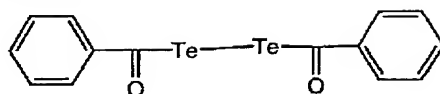
(ハロゲン化銀粒子Aの調製) 水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムと沃化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.8に保ちながらコントロールドダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで硝酸銀55.4gを含む水溶液476mlと六塩化イリジウム酸二カリウムを6μモル/リットルと臭化カリウムを1μモル/リットルで含む水溶液をpAg7.6に保ちながらコントロールドダブルジェット法で30分間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をし、フェノキシエタノール0.2gを加え、pH5.9、pAg8.0に調製した。沃化銀含有量コア8モル%、平均2モル%、粒子サイズ0.07μm、投影面積直径の変動係数9%、(100)面比率85%の立方体粒子であった。

【0103】得られたハロゲン化銀粒子Aに対し、温度を60℃に昇温して、銀1モルあたりチオ硫酸ナトリウム85μモルと2、3、4、5、6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレンドを6μモル、テルル化合物1を1.7μモル、塩化金酸3.9μモル、チオシアン酸220μモルを添加し、120分間熟成した。その後温度を50℃に変更して増感色素Aをハロゲン化銀1モルに対して 9×10^{-4} モル攪拌しながら添加した。更に、沃化カリウムを銀に対して3.7モル%、化合物Aを銀にたいして 5×10^{-3} モル添加して30分攪拌し、30℃に急冷してハロゲン化銀粒子Aの調製を終了した。

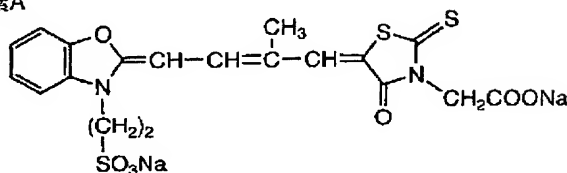
【0104】

【化1】

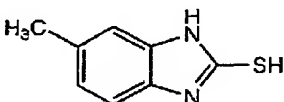
テルル化合物1



増感色素A



化合物A



【0105】（有機酸銀微結晶分散物Aの調製）ベヘン酸40g、ステアリン酸7.3g、水500mlを温度90℃で20分間攪拌し、1N-NaOH187mlを15分間かけて添加し、1Nの硝酸水溶液61mlを添加して50℃に降温した。次に1N硝酸銀水溶液124mlを2分間かけて添加し、そのまま40分間攪拌した。その後、遠心濾過で固形分を濾別し、濾水の伝導度30μS/cmになるまで固形分を水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分33.4g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール12gおよび水150ml添加し、良く混合してスラリーとした。このスラリーを分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110-E/H、マイクロフルイデックス・コーポレーション製、壁面衝突型チャンパー）に装入し分散操作を行った。この際の衝突時の圧力は500kg/cm²であった。このようにして、電子顕微鏡観察により平均短径0.04μm、平均長径0.8μm、投影面積変動係数35%の針状粒子である有機酸銀の微結晶分散物Aの調製を終了した。

【0106】（還元剤固体微粒子分散物の調製）1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン20gに対してクラレ（株）製MPポリマーのMP203を3.0gと水77ml添加して良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。その後、0.5mmのジルコニア製ビーズ360g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて3時間分散し、還元剤固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80wt%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0107】（被り防止剤固体微粒子分散物の調製）トリプロモメチルフェニルスルホン10gに対してヒドロキシプロピルメチルセルロース1.5gと水88.5g添加して良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。その後、還元剤固体分散物の調製と同様にして被り防止剤の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は70wt%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0108】（現像促進剤微粒子分散物の調製）3,4-

ジヒドロ-4-オキソ-1,2,3-ベンゾトリアジン5gに対してクラレ（株）製MPポリマーのMP203を1.0gと水94.0ml添加して良く攪拌し、2時間放置した。その後、還元剤微粒子分散物の調製と同様にして現像促進剤の微粒子分散物を調製した。平均粒子径は70wt%が0.4μm以上1.0μm以下であった。

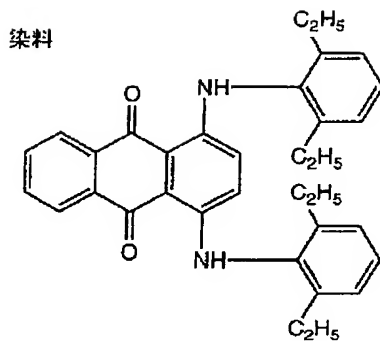
【0109】（ポリマーラテックスの限外濾過）大日本インキ化学工業（株）製SBRラテックス；LACSTAR 3307B（ポリマー濃度49wt%）、および大日本インキ化学工業（株）製の水性のポリエステル系ウレタン樹脂HYDRAN AP-10（ポリマー濃度30wt%）それぞれ1リットルに伝導度0.67μS/cmの蒸留水9リットルを加え、旭化成工業（株）製マイクロザUFラボモジュールACP-1050（分画分子量13,000）を用いて限外濾過を行った。この操作を数回繰り返し、ラテックスの限外濾過品を得た。蒸留水を加えて限外濾過を繰り返すことによりイオン伝導度は低下する。限外濾過前後のイオン伝導度は表1に示す。なお、イオン伝導度は、25℃、ポリマー濃度25wt%での値である。

【0110】（ポリマーラテックスの透析）限外濾過で濾過したラテックス2種について、VISKASE社製透析用セルロースチューブC-65（商品名；分画分子量12,000～14,000）を用いて蒸留水で数日間透析を行い、ラテックスの透析品を得た。透析後の伝導度（25℃、ポリマー濃度25wt%）を表1に示す。

【0111】（イラジエーション防止染料微粒子Aの調製）下記染料10g、ポリメチルメタアクリレートのポリマー微粒子23.3gを酢酸エチル300ccに溶解し、クラレ（株）製クラレボパールPVA205 20gを水500ccに溶解したものを添加してホモジナイザーで高速攪拌して乳化分散を行った。その後脱溶媒で酢酸エチルを完全に揮発させ、イラジエーション防止染料微粒子Aの調製を終了した。微粒子の粒径は70wt%以上が0.1μm以上、0.8μm以下であった。

【0112】

【化2】



10

*

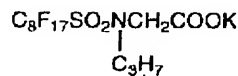
LACSTAR 3307B(大日本インキ化学工業(株)製;SBRラテックス、塗布試料1で使用) 431g
 LACSTAR 3307Bの透析品(塗布試料2で使用) 431g
 LACSTAR 3307Bの限外濾過品(塗布試料3、4で使用) 431g
 HYDRAN AP-10(大日本インキ化学工業(株)製;水性のポリエステル系ウレタン樹脂、塗布試料5で使用) 431g
 HYDRAN AP-10の透析品(塗布試料6で使用) 431g
 HYDRAN AP-10の限外濾過品(塗布試料7で使用) 431g
 1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン(固体微粒子分散物) 94g
 4-メチルフタラジン 3.3g
 3,4-ジヒドロ-4-オキソ-1,2,3-ベンゾトリアジン(固体微粒子分散物) 4.6g
 トリプロモメチルフェニルスルホン(固体微粒子分散物) 24g
 クラレ(株)製MPポリマー;MP203 22g
 イラジエーション防止染料A(塗布膜で647nmの吸光度が0.3となる量添加)。

【0115】(乳剤面保護層塗布液の調製)イナートゼラチン10gに対し、界面活性剤Aを0.26g、界面活性剤Bを0.10g、ポリメチルメタクリレート(平均粒径サイズ2.5μm)1.0g、1,2-(ビスビニルスルホニルアセトアミド)エタン0.4g、4-メチルフタル酸1.2g、水66g添加して表面保護層とした。

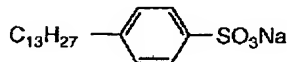
【0116】

【化3】

界面活性剤A



界面活性剤B



【0117】(発色剤分散物の調整)酢酸エチル35gに対し、下記化合物1、2をそれぞれ2.5g、7.5g加して攪拌して溶解した。その液にあらかじめ溶解したポリビニルアルコール10重量%溶液を50g添加し、5分間ホモジナイザーで攪拌した。その後、酢酸エチルを脱溶媒で揮発させ、最後に水で希釈し、発色剤分散物を調製

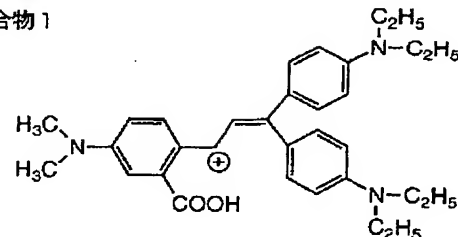
*【0113】(乳剤層塗布液の調製)先に調製した有機酸銀微結晶分散物A(銀1モル相当)に対し、ハロゲン化銀粒子Aをハロゲン化銀10モル%/有機酸銀1モル相当と、以下のポリマーラテックスおよび素材を添加して乳剤塗布液とした。

【0114】

【0118】

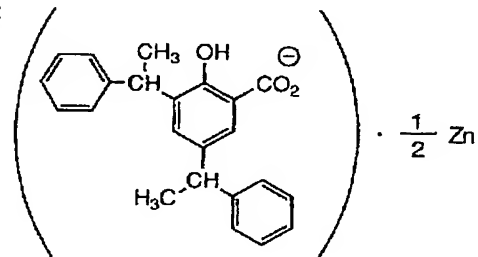
【化4】

化合物1



40

化合物2

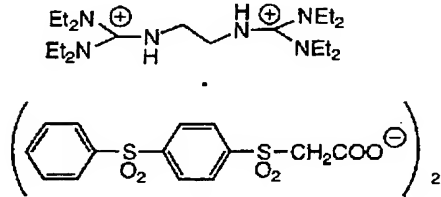


【0119】(バック面塗布液の調製)ポリビニルアルコール30gに対し、先に調製した発色剤分散物51g、下

記化合物20 g、水250 g およびシルデックスH121
(洞海化学社製真球シリカ、平均サイズ12 μm) 2.0
g 添加してバック面塗布液とした。

【0120】

【化5】

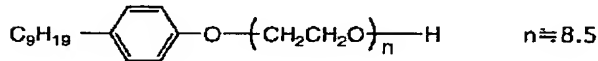


【0121】(下塗り塗布液Aの調整) ポリエステル共
重合体水分散物ペスレジンA-515GB(30%、高松油脂
(株)製) 200mlにポリスチレン微粒子(平均粒径0.2 μ
m)を50g、界面活性剤C(1wt%) 20mlを添加し、これに
蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Aとした。

【0122】

【化6】

界面活性剤C



【0123】(下塗り塗布液Bの調製) 蒸留水680mlにス
チレン-ブタジエン共重合体水分散物(スチレン/ブタ
ジエン/イコタン酸=47/50/3(重量比)、濃度30wt%)
200ml、ポリスチレン微粒子(平均粒径2.5 μm) 0.1gを
添加し、更に蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液
Bとした。

【0124】(下塗り塗布液Cの調製) イナートゼラチ
ン10gを蒸留水500mlに溶解し、そこに特開昭61-20033号
明細書に記載の酸化スズ-酸化アンチモン複合物微粒子
の水分散物(40wt%) 40gを添加して、これに蒸留水を加
えて1000mlにして下塗り塗布液Cとした。

【0125】(下塗り支持体の作成) 厚さ160 μmの2
軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の片面(感光
面)にコロナ放電処理を施した後、上記下塗り塗布液A *

*をバーコーターを用いてウェット塗布量が5cc/m²になる
ように塗布して180℃で5分間乾燥した。乾燥膜厚は約
0.3 μmであった。ついでこの裏面(バック面)にコロナ
放電処理を施した後、下塗り塗布液Bをバーコーターを
用いてウェット塗布量が5cc/m²乾燥膜厚が約0.3 μmに
なるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更にこの上
に下塗り塗布液Cをバーコーターを用いてウェット塗布
量が3cc/m²、乾燥膜厚が約0.03 μmになるように塗布し
て180℃で5分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

10 【0126】(塗布サンプルの作成) 上記の如く調製し
た乳剤層塗布液を、上記の如く作成した160 μmポリエ
チレンテレフタレート支持体上に銀の塗布量が1.8 g/m²
となるように、そして乳剤塗布層上に乳剤面保護層塗
布液をゼラチンの塗布量が1.8 g/m²となるように同時
重層塗布した。乾燥後、乳剤層と反対の面上にバック面
塗布液を650nmの光学濃度0.7となるように塗布し塗布試
料1から7の調製を終了した。

【0127】(写真性能の評価) 647nmのKrレーザー感
光計(最大出力500mW)で法線にたいして30度の角度で

20 写真材料を露光した後、塗布試料を120℃で20秒間現像
処理し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測
定の結果は、被り値、感度について評価した。感度は被
りより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数で評価
し、塗布試料1の感度を100として相対評価で表した。
結果を表1に示した。

【0128】(画像形成後の画像安定性評価) 写真性能
の評価と同様に露光現像した塗布試料を遮光した条件下
40℃で1ヶ月間放置した後の画像の様子を下記の基準で
目視評価した。

◎～殆ど変化がない

○～わずかに色調変化があるが気にならない

△～画像部に変色があるが実用的に許容される。

×～被り部が変色し、濃度があがり不可。

結果を表1に表した。

【0129】

【表1】

塗布試料	ポリマー ラテックス	分離機能 高分子処理	伝導度 [mS/cm]	写真性		画像安定性
				被り	感度	
1(比較例)	3307B	なし	3.5	0.16	100	△
2(本発明)	3307B	透析	0.9	0.08	157	◎
3(本発明)	3307B	限外濾過	1.8	0.11	135	○
4(本発明)	3307B	限外濾過	0.7	0.09	165	◎
5(比較例)	AP-10	なし	1.2	0.16	116	○
6(本発明)	AP-10	透析	0.6	0.10	138	◎
7(本発明)	AP-10	限外濾過	0.5	0.11	154	◎

【0130】表1より明らかなように、驚くべきことに
透析膜あるいは限外濾過膜で処理されたポリマーラテッ

クスを使用することにより被りが低く高感であることが
わかった。さらに、予想外にも透析膜あるいは限外濾過

膜で処理されたポリマーラテックスを使用することで、画像形成後の画像安定性が非常に良好であり、画像形成材料としての性能が格段に向上することがわかった。

【0131】

【発明の効果】被りが低く、高感度で、画像安定性が高くなる。